

黄精属植物甾体皂苷的分子进化及其化学分类学意义

杨崇仁¹, 张 影^{1,2}, 王 东¹, 张颖君^{1*}

(1 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;
2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 在植物化学研究的基础上, 按分子的氧化水平将黄精属植物的甾体皂苷元分为 5 个等级, 通过对不同氧化水平之间分子进化规律的分析, 讨论黄精属植物甾体皂苷元分子进化与形态特征的相关性。结果表明, 较原始的类群通常含有氧化水平较低的甾体皂苷, 如: 互叶系 (Ser . Alternifolia); 而氧化水平较高的甾体皂苷类型则大多存在于较进化的类群中, 如: 轮叶系 (Ser . Verticillata)。这一植物化学分类学的观点有助于黄精属植物的系统分类。
关键词: 甾体皂苷; 黄精属; 化学分类; 分子进化
中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253 - 2700 (2007) 05 - 591 - 10

Molecular Evolution of Steroidal Saponins in the Genus
Polygonatum (Convalleriaceae) and Their
Chemotaxonomical Significance

YANG Chong-Ren¹, ZHANG Ying^{1,2}, WANG Dong¹, ZHANG Ying-Jun^{1*}

(1 State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany,
Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;
2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Based on the results of the phytochemical studies on genus *Polygonatum*, this paper divided all of the steroidal sapogenins that isolated from this genus into five classes of the oxidation level .The rules of the molecular evolution of these sapogenins in different oxidation levels were analyzed .Moreover, correlations between the molecular evolution of steroidal saponins and the morphological aspects of this genus were discussed .The results showed that the original taxa, such as the species from Ser . Alternifolia, contained saponins with lower oxidation level .Whereas, most of the saponins with higher oxidation level sapogenins were found mostly in the relative evolutive taxa, especially in Ser . Verticillata . This chemotaxonomic viewpoint will conduce to establish a phylogeny of the genus *Polygonatum* .
Key words: Steroidal saponins; *Polygonatum*; Chemotaxonomy; molecular evolution

1 黄精属的分类学问题

黄精属 (*Polygonatum*) 为多年生草本植物, 具肉质的根状茎, 约 60 种, 广布于北温带, 主要分布于东喜马拉雅至横断山脉地区。我国有 39 种, 占世界种类的 2/3 左右, 有许多特有种, 是该属植物的分布中心和分化中心 (表 1)。

广义的百合科被进一步分化以来, 黄精属在不同的分类系统被置于不同的科中。吴征镒 (2003) 的被子植物八纲系统将黄精属归属于百合纲 (Liliopsida) 百合亚纲 (Liliidae) 铃兰科 (Convallariaceae) 的黄精族 (Polygonateae)。铃兰科以富含强心苷和甾体皂苷为特征, 八纲系

* 通讯作者: Author for correspondence; E-mail: zhangyj@mail.kib.ac.cn
收稿日期: 2007 - 06 - 11, 2007 - 08 - 02 接受发表
作者简介: 杨崇仁 (1942 -), 男, 研究员; 主要研究方向: 植物资源与植物化学。

表 1 中国黄精属植物种类与分布

Table 1 Species and its distribution of genus *Polygonatum* in China

系 Series	植物名称 Botanical name	分布 Distribution
苞叶系 Ser . Bracteata	长苞黄精 <i>Polygonatum desoulavyi</i>	黑龙江
	二苞黄精 <i>P. involucratum</i>	河南、河北、吉林、黑龙江、辽宁、陕西等地
	雷波黄精 <i>P. leiboense</i>	四川
	大苞黄精 <i>P. megaphyllum</i>	四川、甘肃、河北、山西、陕西
互叶系 Ser . Alternifolia	五叶黄精 <i>P. acuminatifolium</i>	河北、辽宁、吉林
	贴梗黄精 <i>P. adnatum</i>	四川
	阿里黄精 <i>P. arisanense</i>	台湾
	多花黄精 <i>P. cyrtonema</i>	安徽、福建、广东、广西、贵州、湖南、湖北、河南、江苏、江西、浙江、陕西、四川
	长梗黄精 <i>P. filipes</i>	安徽、福建、广东、广西、湖南、江苏、江西、浙江
	距药黄精 <i>P. franchetii</i>	湖北、湖南、陕西、四川
	小玉竹 <i>P. humile</i>	河北、黑龙江、吉林、辽宁
	毛筒玉竹 <i>P. inflatum</i>	黑龙江、吉林、辽宁
	长柄黄精 <i>P. longipedunculatum</i>	四川、云南
	热河黄精 <i>P. macropodium</i>	河北、辽宁
	节根黄精 <i>P. nodosum</i>	甘肃、广西、湖北、陕西、四川、云南
	玉竹 <i>P. odoratum</i>	安徽、甘肃、广西、河北、黑龙江、河南、湖北、湖南、江苏、江西、辽宁
	峨眉黄精 <i>P. omeiense</i>	四川
滇黄精系 Ser . Kingiana	滇黄精 <i>P. kingianum</i>	广西、贵州、四川、云南
独花系 Ser . Hookeriana	独花黄精 <i>P. hookeri</i>	甘肃、青海、陕西、四川、西藏、云南
点花系 Ser . Punctala	点花黄精 <i>P. punctatum</i>	广西、贵州、海南、陕西、四川、西藏、
短筒系 Ser . Alte-lobata	短筒黄精 <i>P. altelobatum</i>	台湾
对叶系 Ser . Oppositifolia	棒丝黄精 <i>P. cathcartii</i>	四川、西藏、云南
	三脉黄精 <i>P. griffithii</i>	西藏
	百色黄精 <i>P. longistylum</i>	广西
	对叶黄精 <i>P. oppositifolium</i>	西藏
	格脉黄精 <i>P. tessellatum</i>	广西、云南
轮叶系 Ser . Verticillata	互卷黄精 <i>P. alternicirrhosum</i>	四川
	卷叶黄精 <i>P. cirrhifolium</i>	甘肃、广西、宁夏、青海、陕西、四川、西藏、云南
	垂叶黄精 <i>P. curvistylum</i>	四川、云南
	细根茎黄精 <i>P. gracile</i>	甘肃、陕西、山西
	粗毛黄精 <i>P. hirtellum</i>	甘肃、陕西、四川
	康定玉竹 <i>P. prattii</i>	四川、云南
	新疆黄精 <i>P. roseum</i>	新疆
	黄精 <i>P. sibiricum</i>	安徽、甘肃、河北、黑龙江、河南、吉林、辽宁、宁夏、陕西、山西、山东、浙江
	狭叶黄精 <i>P. stenophyllum</i>	河北、黑龙江、吉林、辽宁
	西南黄精 <i>P. stewartianum</i>	四川、云南
	轮叶黄精 <i>P. verticillatum</i>	甘肃、青海、陕西、山西、四川、西藏、云南
	西藏黄精 <i>P. wardii</i>	西藏
	湖北黄精 <i>P. zanlanscianense</i>	甘肃、广西、贵州、湖南、湖北、河南、江苏、江西、陕西、四川、浙江

统对黄精属的安排与植物化学分类学的研究结果相吻合。

黄精属在“属”一级上的分类特征比较清晰，与同“科”和同“族”的近缘类群均容易区分，是公认的比较自然的属。然而，属内的分类则比较困难，种间乃至种内的形态特征有显著的交错过渡，不少种类在地理分布上相互重叠，变异复杂，常有种间杂交现象，种的界限相当模

糊，致使该属的系统分类很不明确。早期曾将黄精属分为 3 个组（中国科学院植物研究所，1978），即：互生叶组（Sect . Alternifolia）、轮生叶组（Sect . Verticillata）和对生叶组（Sect . Oppositifolia）。由于黄精属植物的叶序性状不十分稳定，在同一种内都有较大的变化，不适于作为第一级的分类特征。根据苞片和花的大小，花被形状和花被筒的形状和长短，花药与子房的形状，叶序

类型等特征，将黄精属植物分为 8 个系：苞叶系 (Ser. Bracteata)、互叶系 (Ser. Alternifolia)、滇黄精系 (Ser. Kingiana)、独花系 (Ser. Hookeriana)、点花系 (Ser. Punctata)、短筒系 (Ser. Altelobata)、对叶系 (Ser. Oppositifolia) 和轮叶系 (Ser. Verticillata)。《中国植物志》(中国科学院植物研究所, 1978) 采用了汤彦承的分类系统。Tamura (1993) 根据染色体的基数和花丝的表面特征将本属分为两个组，即：Sect. Polygonatum 和 Sect. Verticillata。前者包括苞叶系、互叶系和短筒系；后者包括独花系、点花系、对叶系、滇黄精系和轮叶系。吴世安等 (2000) 对黄精属植物 *trnK* 基因和 *rpl16* 基因进行 PCR-RFLP 分析，结果表明互生叶的种类由单系组成，而对生叶和轮生叶的种类为多系关系。尽管如此，黄精属的系统分类仍然是一个困惑的问题。

2 黄精属植物 C-27 甾体皂苷的分子多样性

C-27 甾体皂苷 (steroidal saponins) 是一类天然存在的植物配糖体，由皂苷元 (sapogenin 又称 genin 或 aglycone) 和糖基 (sugar moiety) 通过配糖键结合形成。甾体皂苷元具有环戊烷骈多氢菲的基本母核。胆甾烷 (cholestan) 是 C-27 甾体皂苷元生物合成的前体。胆甾烷的侧链经氧化闭环，形成甾体皂苷元的 E 环和 F 环。E 环和 F 环以螺缩酮形式联接，称为螺甾烷型 (spirostan)。若 F 环开环形成侧链，则为呋甾烷型 (furostan) 的结构。甾体母核的 B/C 环和 C/D 环为反式稠合，D/E 环呈顺式稠合；C-18 和 C-19 为角甲基。C-3 位通常为羟基取代。除季碳外，甾体母核的各个位置均可能有羟基取代。C-3, C-6, C-7, C-11, C-12, C-15 和 C-23 等位的羟基可进一步氧化为羰基。C-4 (5), C-5 (6), C-7 (8), C-9 (11), C-17 (20), C-20 (21), C-20 (22) 和 C-25 (27) 等位置则通过氧或氢的消除反应形成双键。侧链 C-25 位的甲基有 R 和 S 两种构型，以 R 型较稳定。黄精属植物中，螺甾烷型甾体皂苷通常在 C-3 位羟基上连接糖链，为单糖链配糖体 (monodesmoside)。呋甾烷型通常还在 C-26 位羟基上配糖化，形成双糖链配糖体 (bidesmoside)。呋甾烷型配糖体是与其对应的螺甾烷型皂苷生物合成的前体。在植物的

生理活动或提取分离过程中，C-26 位的糖链在 -葡萄糖苷酶或弱酸的作用下消除，使侧链关环形成相应的螺甾烷型配糖体 (图 1)。

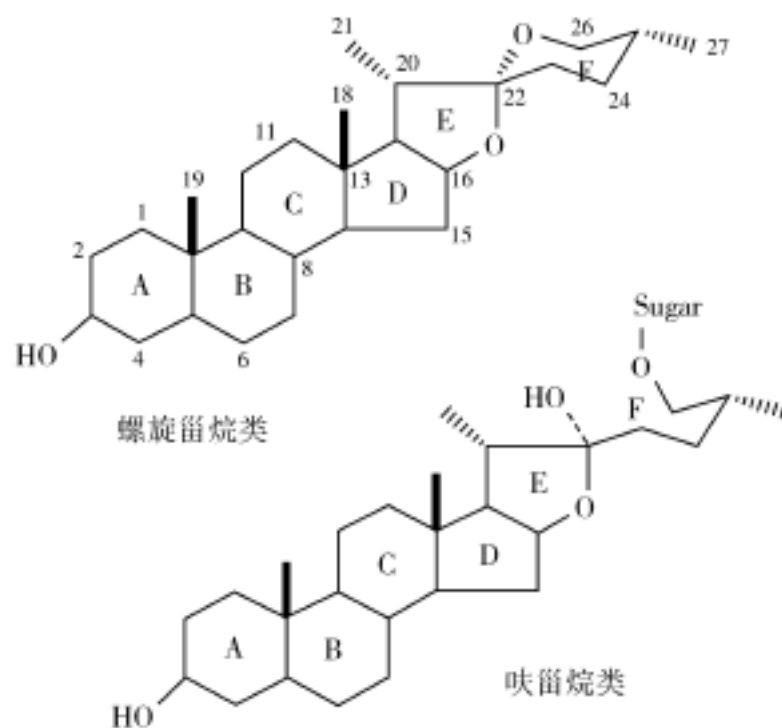


图 1 C-27 甾体皂苷元的基本骨架

Fig. 1 Basic skeletons of C-27 steroidal sapogenins

植物次生代谢产物的氧化反应是形成分子多样性的重要基础。氧化反应是在基因的调控下通过功能酶作用进行的，是环境饰变与基因突变在植物化学组分子水平上的表现，是次生代谢产物生物合成的重要途径。氧化水平 (oxidation level) 所提示的生源途径在一定程度上反映分子的进化趋势与进化水平，不仅为揭示植物与环境的互作提供了分子信息，也是植物物种变异与进化的分子指标。

多羟基 C-27 甾体皂苷元从低氧化水平到高氧化水平的分子进化，不仅构成了丰富的分子多样性，而且与植物的亲缘关系和系统演化显示相关性。因此，探讨甾体皂苷分子多样性在植物类群中的分布规律，结合形态分类、细胞学以及分子系统和分子遗传学等的研究资料，可为植物的系统分类提供有用的证据。

广义百合群是甾体皂苷的主要来源之一。甾体皂苷也是百合群植物的重要化学标志 (chemical marker)。甾体皂苷是黄精属植物的主要次生代谢产物，也是该属药用植物的主要生理活性物质。自 Janeczko 等 (Janeczko and Sendra, 1979; Janeczko, 1980) 从多花黄精 (*P. multiflorum*) 中分离到薯蓣皂苷元的呋甾烷型配糖体以来，相继

表 2 黄精属植物中的甾体皂苷
Table 2 Steroidal saponins isolated from genus *Polygonatum*

植物学名	化合物名称	类型	苷元	糖基
Botanical name	Chemical name	Type	Sapogenins	Sugar moiety
<i>Polygonatum alte-lobatum</i>		S	6	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
<i>P. falcatum</i>	PF-1	F	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl, 26-O-glc
	PO-2	S	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	PO-7	F	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl, 26-O-glc
	PO-3	S	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	POD-I (PO-3)	S	1/2	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
<i>P. kingianum</i>	滇黄精苷 A (kingianoside A)	S	6	-gal (4-1) glc
	滇黄精苷 B (kingianoside B)	S	6	-fuc (4-1) glc
	滇黄精苷 C (kingianoside C)	F	6	-gal (4-1) glc, 26-O-glc
	滇黄精苷 D (kingianoside D)	F	6	-fuc (4-1) glc, 26-O-glc
	Funkioside C	S	1	-gal (4-1) glc
	Po-8 epimer	F	1	-gal (4-1) glc, 26-O-glc
	25S-滇黄精苷 C (25S-kingianoside C)	F	7	-gal (4-1) glc, 26-O-glc
	25S-滇黄精苷 D (25S-kingianoside D)	F	7	-fuc (4-1) glc, 26-O-glc
	滇黄精苷 E (kingianoside E)	F	6	-gal (4-1) glc (2-1) glc, 26-O-glc
	25S-滇黄精苷 E (25S-kingianoside E)	F	7	-gal (4-1) glc (2-1) glc, 26-O-glc
	滇黄精苷 F (kingianoside F)	F	3	-gal (4-1) glc (2-1) glc, 26-O-glc
	25S-滇黄精苷 F (25S-kingianoside F)	F	4	-gal (4-1) glc (2-1) glc, 26-O-glc
	22-OH-wattinoside C	F	4	-gal (4-1) glc, 26-O-glc
	25R, 22-OH-wattinoside C	F	3	-gal (4-1) glc, 26-O-glc
<i>P. multiflorum</i>		F	1	-gal (4-1) glc [(4-1)glc] (2-1) xyl, 26-O-glc
		S	11	-glc [(2-1)rha] (4-1) ara
<i>P. odoratum</i>	PO-2	S	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	PO-3	S	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	odospiroside	S	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) glc
	polyfurosides	F	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) glc, 26-O-glc
	PO-1	S	9/10	-gal (4-1) glc
	PO-4	S	3/4	[C-1-O-ara (2-1) rha]
	PO-5	S	3/4	[C-1-O-fuc (2-1) rha]
	PO-6	F	9/10	-gal (4-1) glc, 26-O-glc
	PO-7	F	1/2	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl, 26-O-glc
	PO-8	F	1/2	-gal (4-1) glc, 26-O-glc
	PO-9	F	3/4	-fuc (4-1) glc, 26-O-glc
	POD-I (PO-3)	S	1/2	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	POD-II	S	9	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	POD-IV	S	1/2	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) glc
		F	6	26-O-glc
	POD-III	S	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) glc
	PO-a	S	9/10	
<i>P. odoratum</i> var. <i>pluriflorum</i>	POD-III	S	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) glc
	PO-a	S	9/10	
	PO-b (PO-2)	S	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	PO-c	F	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl, 26-O-glc
	PO-d	F	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) glc, 26-O-glc
	PO-e	S	2	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
<i>P. orientale</i>	polysceptrosides	S	13	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	spiroakynosides	S	18	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) glc
<i>P. prattii</i>	康定玉竹苷 A (pratioside A)	S	11	-gal (4-1) glc (2-1) glc
	康定玉竹苷 B (pratioside B)	F	11	-gal (4-1) glc (2-1) glc, 26-O-glc
	康定玉竹苷 C (pratioside C)	S	14	-gal (4-1) glc (2-1) glc, 27-O-glc
	康定玉竹苷 D1 (pratioside D1)	S	6	-gal (4-1) glc (2-1) glc
	康定玉竹苷 E1 (pratioside E1)	S	8	-gal (4-1) glc (2-1) glc
	康定玉竹苷 F1 (pratioside F1)	S	16	-gal (4-1) glc (2-1) glc
	康定玉竹苷 G (pratioside G)	F	5	26-O-glc

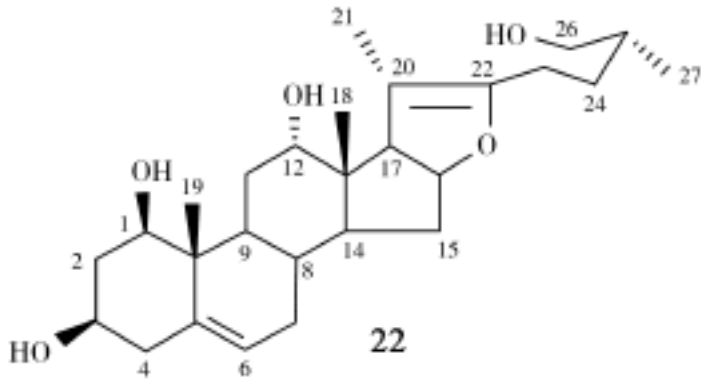
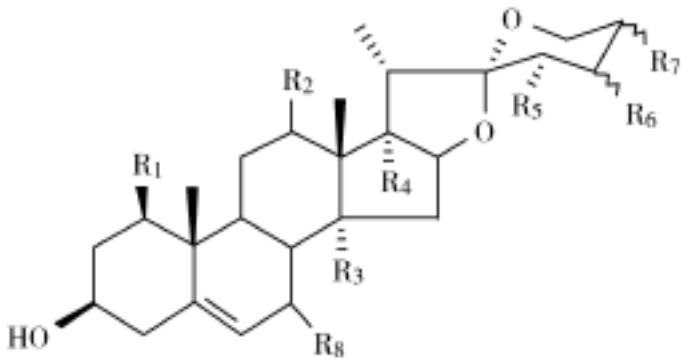
续表 2

植物学名	化合物名称	类型	苷元	糖基
Botanical name	Chemical name	Type	Sapogenins	Sugar moiety
<i>P. punctatum</i>	康定玉竹苷 H (pratioside H)	F	1	-gal (4-1) glc [(3-1)xyl] (2-1) glc (2-1) glc, 26-O-glc
	Funkioside B	F	1	26-O-glc
	PO-7	F	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl, 26-O-glc
	PO-3	S	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	薯蓣皂苷 (dioscin)	S	1	-glc [(2-1)rha] (4-1) rha
	Tu ₂	S	11	-glc [(2-1)rha] (4-1) rha (4-1) rha
	点花黄精苷 A (polypuntoside A)	S	12	-glc (4-1) rha, 23-O-ara
	点花黄精苷 B (polypuntoside B)	S	12	-glc (4-1) rha, 23-O-(2-O-acetyl)-ara
	点花黄精苷 C (polypuntoside C)	S	12	-glc (4-1) rha, 23-O-(3-O-acetyl)-ara
	点花黄精苷 D (polypuntoside D)	S	12	-glc (4-1) rha, 23-O-(4-O-acetyl)-ara
<i>P. sibiricum</i>	薯蓣皂苷 (dioscin)	S	1	-glc [(2-1)rha] (4-1) rha
	trigoneoside XIIb	F	1	-glc (2-1) rha, 26-O-glc
	Pa	S	1	-glc [(2-1)rha] (4-1) ara
	ophiopogonin C	S	1	-glc (2-1) rha
	原薯蓣皂苷 (protodioscin)	F	1	-glc [(2-1)rha] (4-1) rha, 26-O-glc
	PO-2	S	9/10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	PO-3	S	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	sibiricosideA (PS-I)	F	1	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl, 26-O-glc
	PS-II	F	10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl, 26-O-glc
	PS-III	S	10	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
<i>P. stenophyllum</i>	PS-IV	S	17	-gal (4-1) glc [(2-1)glc] (3-1) xyl
	neosibiricoside A	S	27	-fuc (4-1) glc (2-1) glc, 1-O-acetate
	neosibiricoside B	S	4	-gal (4-1) glc [(3-1)xyl] (2-1) glc, 1-O-acetate
	neosibiricoside C	S	2	-(2-O-acetyl)-gal (4-1) glc[(3-1)xyl] (2-1) glc
	neosibiricoside D	S	1/2	-gal (4-1) glc (2-1) glc
	huangjinoside A	S	25	-ara
	huangjinoside B	S	25	-gal (4-1) glc
	huangjinoside C	S	15	-ara
	huangjinoside D	S	15	-fuc
	huangjinoside E	S	15	-fuc (4-1) glc
	huangjinoside F	S	15	-gal (4-1) glc
	huangjinoside G	S	15	-fuc (4-1) glc (2-1) glc
	huangjinoside H	S	15	-gal (4-1) glc (2-1) glc
	huangjinoside I	S	23	-ara (4-1) glc
	huangjinoside J	S	23	-fuc (4-1) glc
	huangjinoside K	S	23	-gal (4-1) glc
	huangjinoside L	S	28	-gal (4-1) glc
	huangjinoside M	S	29	-fuc (4-1) glc
	huangjinoside N	S	30	-fuc (4-1) glc, 24-O-glc
	huangjinoside O	S	24	-fuc (4-1) glc, 24-O-glc
<i>P. verticillatum</i>	huangjinoside P	F	22	-fuc (4-1) glc, 26-O-glc
	polygonatoside C ₁	S	11	-glc (4-1) ara (2-1) rha
	polygonatoside C ₂	S	11	-glc (4-1) rha (2-1) rha
	原薯蓣皂苷 (protodioscin)	F	1	-glc [(2-1)rha] (4-1) rha, 26-O-glc
<i>P. zanlanscianense</i>	Pa	S	1	-glc [(2-1)rha] (4-1) ara
	ophiopogonin C	S	1	-glc (2-1) rha
	湖北黄精苷 A (polygonatosides A)	S	19	-fuc (4-1) glc, 27-O-glc
	湖北黄精苷 B (polygonatosides B)	S	19	-gal-(4-1) glc, 27-O-glc
	湖北黄精苷 C (polygonatosides C)	S	26	-fuc (4-1) glc
	湖北黄精苷 D (polygonatosides D)	S	14	-glc (4-1) rha, 27-O-glc
		S	14	-glc [(2-1)rha] (4-1) rha
		S	14	-gal (4-1) glc (2-1) glc
	纤细薯蓣皂苷 (gracillin)	S	1	-glc [(2-1)rha] (3-1) glc
	parissaponin Pb	S	1	-glc [(2-1)rha] (4-1) rha (4-1) rha

S: 螺甾烷型 (spirostan); F: 呋甾烷型 (furostan); gal: 半乳吡喃糖基 (galactopyranosyl); glc: 葡萄糖吡喃糖基 (glucopyranosyl); rha: 鼠李吡喃糖基 (rhamnopyranosyl); xyl: 木吡喃糖基 (xylopyranosyl); ara: 阿拉伯吡喃糖基 (arabinopyranosyl); fuc: 岩藻吡喃糖基 (fucopyranosyl)

表 3 黄精属植物中的甾体皂苷元
Table 3 The steroidal sapogenins of *Polygonatum* plants

编号 No .	苷元 sapogenins	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	C-25 构型 C-25 conf .
1	薯蓣皂苷元 (diosgenin)	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	R
2	约莫皂苷元 (yamogenin)	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S
3	鲁斯可皂苷元 (ruscogenin)	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	R
4	新鲁斯可皂苷元 (neoruscogenin)	OH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	S
5	(25R)-spiro-5-ene-7-one-3-ol	H	H	H	H	H	H	CH ₃	= O	R
6	静特诺皂苷元 (gentrogenin)	H	= O	H	H	H	H	CH ₃	H	R
7	新静特诺皂苷元 (neogentrogenin)	H	= O	H	H	H	H	CH ₃	H	S
8	Isochiapagenin	H	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	R
9	Prazerigenin	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	H	R
10	Neoprazerigenin	H	H	OH	H	H	H	CH ₃	H	S
11	偏诺皂苷元 (pennogenin)	H	H	H	OH	H	H	CH ₃	H	R
12	isoplexigenin B	H	H	H	H	OH	H	CH ₃	H	R
13	Sceptrumgenin	H	H	H	H	H	H	= CH ₂	H	
14	Isonarthogenin	H	H	H	H	H	H	CH ₂ OH	H	S
15	黄精皂苷元 (huangjingenin)	OH	OH	H	H	H	H	CH ₃	H	R
16	(25R)-spiro-5-ene-3, 12, 17-triol	H	OH	H	OH	H	H	CH ₃	H	R
17	Sibiricogenin	H	H	OH	H	OH	H	CH ₃	H	R
18	Akyrogenin	H	= O	H	H	H	H	= CH ₂	H	
19	(25S)-spiro-5-ene-12-one-3, 27-diol	H	= O	H	H	H	H	CH ₂ OH	H	S
20*	(25R)-spiro-5-ene-1, 3, 23-triol	OH	H	H	H	OH	H	CH ₃	H	R
21*	Cepagenin	OH	H	H	H	H	-OH	CH ₃	H	R
22	(25R)-spiro-5, 20 (22)-dien-1, 3, 12-triol									
23	(25R)-spiro-5-ene-1, 3, 12, 23-tetrol	OH	OH	H	H	OH	H	CH ₃	H	R
24	(25R)-spiro-5-ene-1, 3, 12, 24-tetrol	OH	OH	H	H	H	OH	CH ₃	H	R
25	Spiro-5, 25 (27)-dien-1, 3, 12-triol	OH	OH	H	H	H	H	= CH ₂	H	
26	(25S)-spiro-5-ene-12-one-3, 23, 27-triol	H	= O	H	H	OH	H	CH ₂ OH	H	S
27	(25R)-spiro-5-ene-1, 3, 23, 24-tetrol	OH	H	H	H	OH	OH	CH ₃	H	R
28	(25R)-spiro-5-ene-1, 3, 12, 17, 23-pentol	OH	OH	H	OH	OH	H	CH ₃	H	R
29	(25R)-spiro-5-ene-1, 3, 12, 23, 24-pentol	OH	OH	H	H	OH	OH	CH ₃	H	R
30	(25R)-spiro-5-ene-1, 3, 12, 23, 24-pentol	OH	OH	H	H	OH	OH	CH ₃	H	R



注：20* 存在于假叶树（*Ruscus aculeatus*），21* 存在于洋葱（*Allium cepa*）中，黄精属中未见

对短筒黄精（*P. alte-lobatum*）（Huang 等，1997），日本黄精（*P. falcatum*）（Ono 等，1988），滇黄精（*P. kingianum*）（Li 等，1992；Zhang 等，2006），玉竹（*P. odoratum*）（Ono 等，1988；林厚文等，1994；秦海林等，2004；Janeczko 等，1987），多花玉竹（*P. odoratum* var. *pluriflorum*）（Sugiyama 等，1984），东方黄精（*P. orientale*）（Yesilada and Houghton，1991），康定玉竹（*P. prattii*）（Li 等，

1993），点花黄精（*P. punctatum*）（Yang and Yang，2006），黄精（*P. sibiricum*）（Ahn 等，2006；Son and Do，1990；孙隆儒，1999），狭叶黄精（*P. stenophyllum*）（Strigina and Isakov，1982），轮叶黄精（*P. verticillatum*），湖北黄精（*P. zanscianense*）（Jin 等，2004）等多种黄精属植物的化学成分进行了研究，迄今共分离到 109 个甾体皂苷（表 2）。

黄精属植物的甾体皂苷元随氧化程度不同, 形成多样的结构 (表 3)。这些苷元除 C-3 位羟基外, 在 C-1, C-12, C-14, C-17, C-23, C-24, 以及 C-27 等位置上均有可能产生羟基取代; 羰基通常出现在 C-12 和 C-22 位; 在 C-5 和 C-6 间具有双键, 偶尔在 25 (27) 或 20 (22) 位亦形成双键。在黄精属植物中, 薯蓣皂苷元 (diosgenin) (1) 和约莫皂苷元 (yamogenin) (2) 仅具有 C-3 位的单羟基取代, 为甾体皂苷元骨架的一级氧化水平, 是高氧化甾体皂苷元生物合

成的前体化合物。

由 1 和 2 开始进入二级氧化水平, 包括 A 环 (C-1) (3, 4), B 环 (C-6) (5), C 环 (C-12 或 C-14) (8-10), D 环 (C-17) (11), 以及 F 环 (C-23 或 C-27) (12-14) 的氧化。其中, C-12 羟基可进一步氧化形成羰基 (6, 7)。黄精属的高氧化甾体皂苷元大多具有 C-1 位羟基。因此, 在二级氧化水平上的鲁斯可皂苷元 (ruscogenin) (3) 是高氧化甾体皂苷元生物合成的重要中间体 (图 2)。

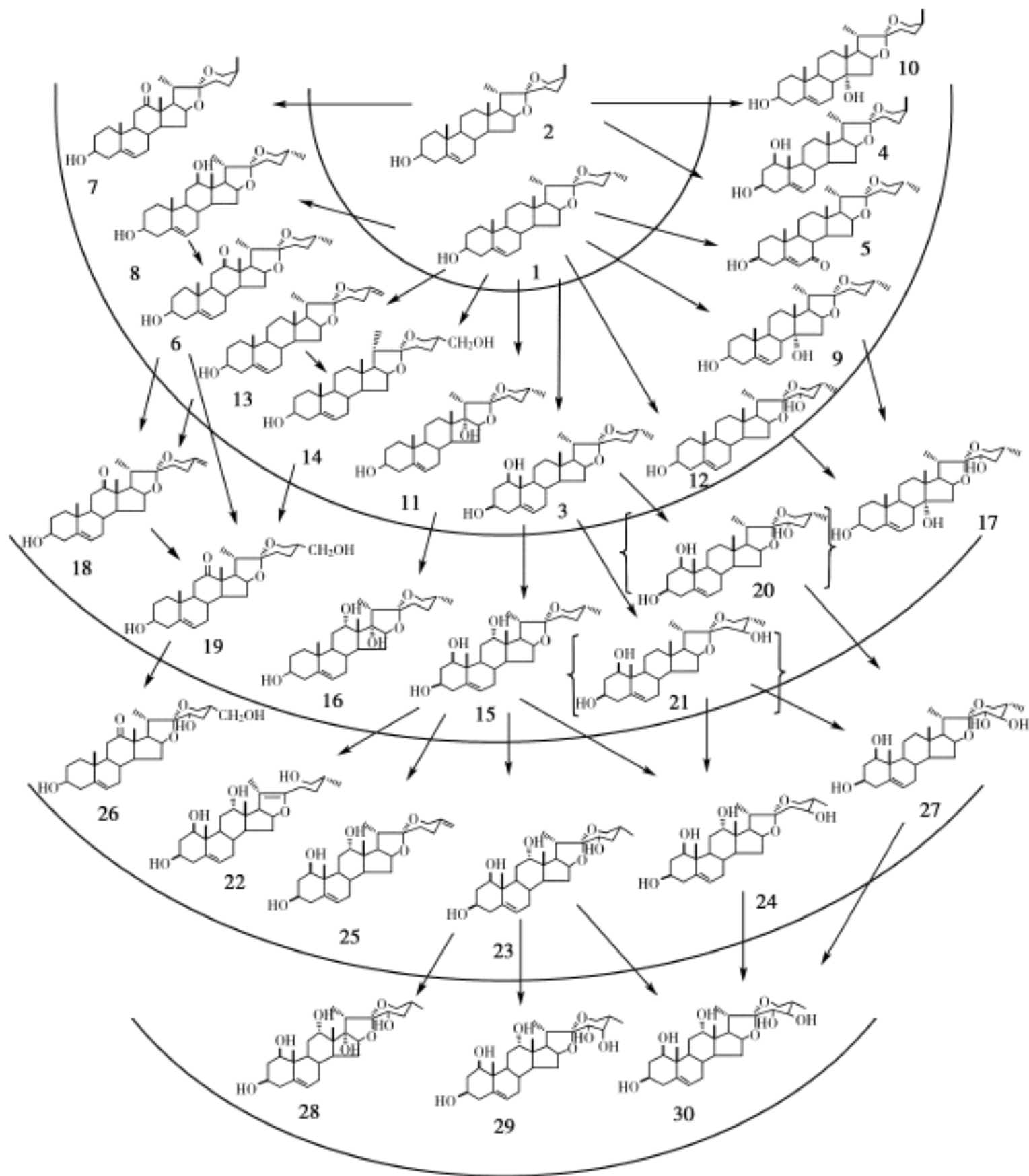


图 2 黄精属植物中甾体皂苷元的氧化水平与可能的生物合成途径

Fig. 2 The oxidation level and possible biosynthesis pathway of steroidal sapogenins in genus *Polygonatum*

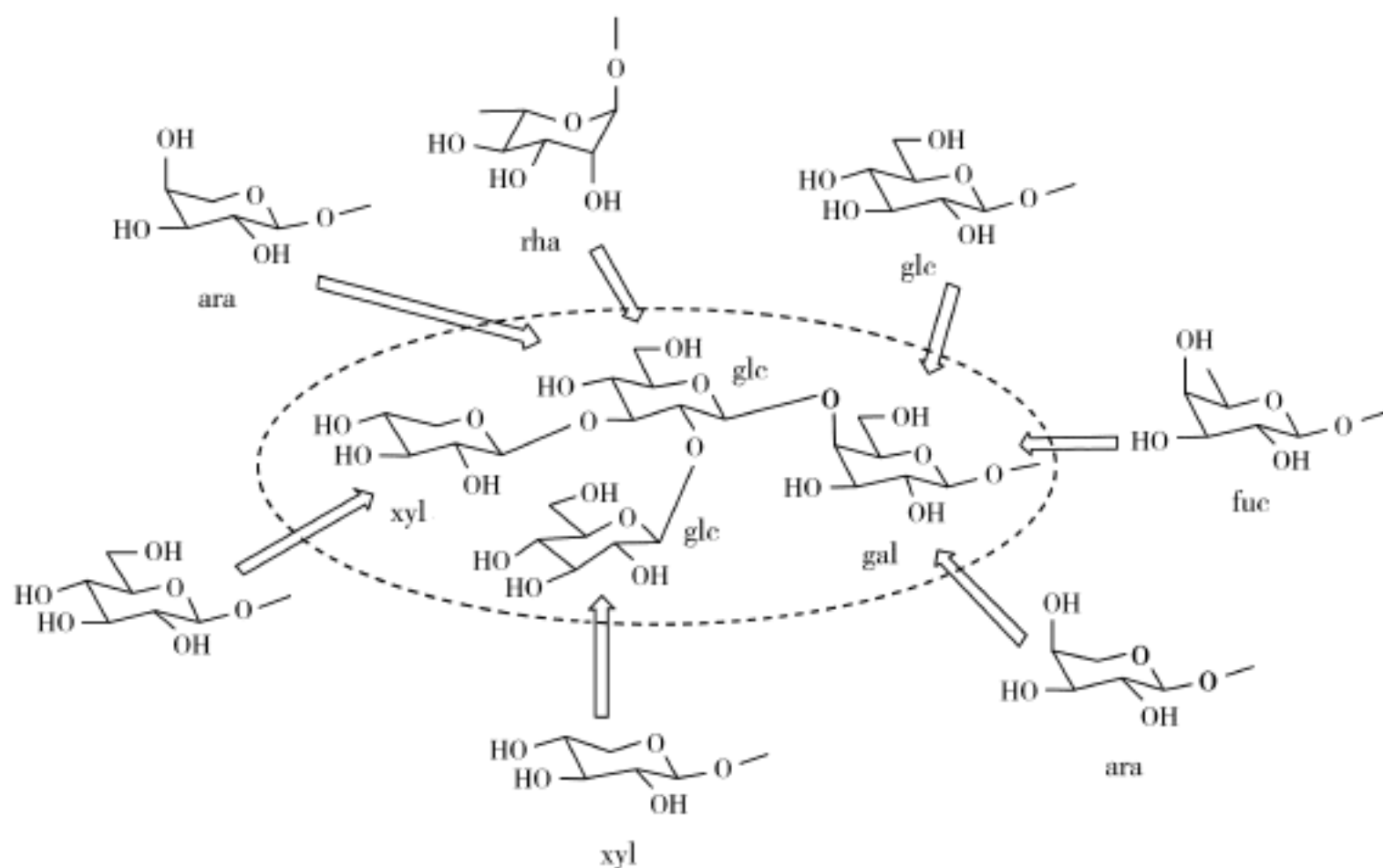


图 3 黄精属植物甾体配糖体的糖基类型

Fig. 3 The sugar moiety types of steroidal glycosides in *Polygonatum* plants

gal: 半乳糖基 (galactopyranosyl); gle: 葡萄糖基 (glucopyranosyl); rha: 鼠李糖基 (rhamnopyranosyl);

xyl: 木糖基 (xylopyranosyl); ara: 阿拉伯糖基 (arabinopyranosyl); fuc: 岩藻糖基 (fucopyranosyl)

在三级氧化水平上, 苷元 3 的 C-12 位氧化形成黄精皂苷元 (huanjingenin) (15), 为甾体皂苷元分子进一步氧化的桥梁。同样, 化合物 16-19 均由二级氧化水平上相应的分子进一步氧化形成。

四级氧化水平产生了四羟基取代的甾体皂苷元 (22-26)。其中, 24 和 27 应分别来自 cepagenin (21) 和 23-hydroxyl ruscogenin (20)。后二者仅分别从假叶树 (*Ruscus aculeatus*) (Mimaki 等, 1998) 和洋葱 (*Allium cepa*) (Kravets 等, 1988) 中分离到, 尚未在黄精属植物中发现。

迄今发现的黄精属植物甾体皂苷元分子的氧化程度最高为五级氧化水平。在不同的氧化水平上, 通过不同位置的氧化反应, 形成了若干多氧取代的化合物, 构成了黄精属植物甾体皂苷元丰富的分子多样性。

黄精属植物甾体皂苷通常在苷元的 C-3 位上连接糖基, 偶有 C-1 位连接糖基的。螺甾烷型皂苷大多为单糖链配糖体。有时在 F 环的 C-23, C-24 或 C-27 位上配糖化, 形成双糖链配糖体。C-3 位的糖链由多种糖基以不同的连接

方式组成。其中, 由 - 半乳吡喃糖基 (4-1) 葡萄糖吡喃糖基 [(2-1) 葡萄糖吡喃糖基] (3-1) 木吡喃糖基 {gal (4-1) gle [(2-1) gle] (3-1) xyl} 组成的四糖基糖链较为常见。此外, 亦有内侧为葡萄糖基、阿拉伯糖基或岩藻糖基, 末端为葡萄糖基的糖链, 以及由三糖或二糖组成的糖链等 (图 3)。显然, 糖基部分的结构也是形成黄精属植物甾体皂苷分子多样性的重要因素。

黄精属植物中甾体皂苷元的氧化水平以及糖链结构的多样化不仅构成了丰富的甾体皂苷分子多样性, 而且是分子进化的标志, 为黄精属植物的种系演化和分类系统提供了重要的信息。

3 黄精属的化学分类

按生源途径和分子进化的规律, 处于一级氧化水平的薯蓣皂苷元 (1) 和约莫皂苷元 (2) 是黄精属植物甾体皂苷分子进化的前体, 在该属中是比较原始的次生代谢产物, 薯蓣皂苷元 (1) 的配糖体是黄精属植物的共有成分。

按现行的分类系统, 互叶系具有花较大, 花被筒长于裂片, 花序具膜质苞片, 叶基本互生,

根状茎为圆柱状或姜状等形态特征；约 11 种，主产华东至东北，个别种类分布到西南地区，是国产黄精属的主要类群之一。其中，玉竹 (*P. odoratum*) 的主要甾体皂苷均为苷元 1 的配糖体。仅有少数微量皂苷的苷元具 C-1 (3,4) 或 C-14 (9,10) 羟基取代，属二级氧化水平。互叶系甾体皂苷的 C-3 位糖链基本为典型的四糖基糖链，末端有时为葡萄糖基。有时则为三糖基糖链。个别化合物在 C-1 位上配糖化。按分子进化的规律，与其他系的甾体皂苷成分相比较，互叶系应为黄精属中比较原始的类群。

滇黄精系仅有滇黄精 (*P. kingianum*) 一种，植株高达 1 m 以上，花较大，花被筒长于裂片，叶大部轮生。滇黄精的甾体皂苷元以 C-1 或 C-12 位氧化为特征（如化合物 3, 4 或 6, 7）。糖基部分为三糖或二糖的糖链，有时内侧为岩藻糖基。结合该植物仅见于我国西南部的地理分布格局，提示以二级氧化水平为特征的、单一种的滇黄精系应是黄精属中比较原始而特化的类型。

点花黄精 (*P. punctatum*) 除含有薯蓣皂苷元 (1) 及其配糖体外，还以 F 环氧化的 isoplexigenin B (12) 的配糖体为特色。有时在苷元 12 的 C-23 位羟基上配糖化（阿拉伯吡喃糖基，糖基上的羟基有时乙酰化），形成双糖链配糖体。C-3 位糖链由内侧糖为葡萄糖基的二糖基或三糖基糖链组成，糖链中常有鼠李糖基。尽管点花黄精的皂苷元属于一级和二级氧化水平，但多样化的配糖键，结合其叶互生，花较小，花被合生成坛状等形态特征，提示单种系的点花系应在黄精属中具有独特的地位。

轮叶系的种类大多具有轮生叶，花较小，约 11 种，也是国产黄精属的主要类群之一。轮叶系的甾体皂苷表现出较显著的分子多样性。其中，康定玉竹 (*P. prattii*)、黄精 (*P. sibiricum*) 和湖北黄精 (*P. zanlanscianense*) 的甾体皂苷元氧化取代频繁，属于高氧化水平及其过渡类型，并出现双糖链的甾体配糖体。同时，内侧糖基的类型增多，除 D-半乳吡喃糖基外，还有以 L-岩藻吡喃糖基和 L-阿拉伯吡喃糖基，以及结构更加稳定的 D-葡萄糖吡喃糖基为内侧糖基的类型。显然，轮叶系应是黄精属中比较进化的类群。特

别是局限分布于金沙江峡谷地区的康定玉竹，其甾体皂苷元类型具有丰富的分子多样性，显现出明显的分子进化趋势。这可能与该植物形态的多态性，以及在种系演化中的进化程度有关。

以氧化水平和糖基的性质为指标显示的甾体皂苷分子进化趋势提示，互叶系为黄精属的原始类群，滇黄精系和点花系具有特化的性质，并与互叶系有一定的联系。轮叶系的甾体皂苷成分趋于复杂化，氧化水平较高，是相对进化的类群。

据报道，黄精属植物的染色体数目及核型结构不仅在种间及种内均有显著的变化。染色体的数目以非整倍性变异和上升变异为主，在苞叶系和互叶系与轮叶系之间呈总体增加趋势。在有花植物中，核型进化的主要趋势是不对称性不断增强。轮叶系的核型不对称性较苞叶系与互叶系强，从而支持轮叶系较为进化，苞叶系与互叶系较为原始的意见。点花黄精具高度不对称性的核型，有较多的近端着丝粒染色体，为明显的二型性。因此，无论从形态特征，还是从核型的结构都表明点花黄精应处于特殊的分类位置（陈少风，1989；陈存武和周守标，2005）。以上细胞学研究结果与甾体皂苷的分子进化趋势和化学分类学的研究结果相似。

以上初步的研究可为黄精属的系统分类提供植物化学组分子多样性的证据。鉴于黄精属尚有许多种类未进行过研究，开展系统的植物化学研究将进一步完善和证明以上的推论，并有助于黄精属自然分类系统的建立。

黄精属为重要的药用植物。黄精和玉竹为常用的传统中药。其中，黄精 (*P. sibiricum*)、滇黄精 (*P. kingianum*) 和多花黄精 (*P. multiflorum*) 为中国药典 (2005 年版) 收载的中药黄精的基源植物。玉竹 (*P. odoratum*) 则为中药玉竹的正品。多种黄精属植物在民间常作为中药黄精和玉竹的地方习惯用品种或代用品种入药。上述的研究结果表明，黄精属植物不同物种的甾体皂苷成分均有显著的差异，显然不宜作为同一药材使用，我国药典收载的中药材品种应向一名一物的方向发展。在植物化学组分子多样性的系统研究基础上，对其生理活性和药理药效作用进行科学评价，将会进一步支持这一意见。

〔参 考 文 献〕

中国科学院植物研究所, 1978. 中国植物志 (第 15 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 52—80

孙隆儒, 1999. 中药黄精的化学成分与生物活性研究 (博士论文) [D]. 沈阳: 沈阳药科大学

吴征镒, 路安民, 汤彦臣等, 2003. 中国被子植物科属综论 [M]. 北京: 科学出版社

Ahn MJ, Kim CY, Yoon KD *et al*. 2006. Steroidal saponins from the rhizomes of *Polygonatum sibiricum* [J]. *J Nat Prod*, **69**: 360—364

Chen SF (陈少风), 1989. Karyotype analysis of eight species of *Polygonatum* Mill [J]. *Acta Phytotaxon Sin* (植物分类学报), **27** (1): 39—48

Chen CW (陈存武), Zhou SB (周守标), 2005. Research progress in *Polygonatum* plant [J]. *J Anqing Teachers College* (安庆师范学院学报), **11** (4): 42—46

Huang PL, Gan KH, Wu RH *et al*. 1997. Benzoquinones, a homoisoflavanone and their constituents from *Polygonatum alte-lobatum* [J]. *Phytochemistry*, **44** (7): 1369—1373

Janeczko Z, Sendra J, 1979. Steroid saponosides in *Polygonatum multiflorum* [J]. *Acta Polon Pharm*, **36**: 475

Janeczko Z, 1980. Elucidation of the structures of the sugar components of the steroid saponosides from *Polygonatum multiflorum* of roots [J]. *Acta Polon Pharm*, **37**: 559

Janeczko Z, Jansson PE, Sendra J, 1987. New steroidal saponin from *Polygonatum officinale* [J]. *Planta Medica*, **53**: 52—54

Jin JM, Zhang YJ, Li HZ *et al*. 2004. Cytotoxic steroidal saponins from *Polygonatum zanlanscianense* [J]. *J Nat Prod*, **67**: 1992—1995

Kravets SD, Vollerner YS, Shashkov AS *et al*. 1988. Steroids of the spirostan and furostan series of plants of the *Allium cepa*. XXIII. Structure of cepagenin and of alliospirosides C and D from *Allium cepa* [J]. *Chem Nat Compd*, **23** (6): 700—706

Li XC, Yang CR, Ichkawa M *et al*. 1992. Steroid saponins from *Polygonatum kingianum* [J]. *Phytochemistry*, **31** (10): 3559—3563

Li XC, Yang CR, Matsuura H *et al*. 1993. Steroid glycosides from *Polygonatum prattii* [J]. *Phytochemistry*, **33** (2): 465—470

Lin HW (林厚文), Han GY (韩公羽), Liao SX (廖时萱), 1994. Studies on the active constituents of the Chinese traditional medicine *Polygonatum odoratum* (Mill.) Druce [J]. *Acta Pharm Sin* (药化学学报), **29** (3): 215—222

Mimaki Y, Kuroda M, Kameyama A *et al*. 1998. Aculeoside B, a new bisdesmosidic spirostanol saponin from the underground parts of *Ruscus aculeatus* [J]. *J Nat Prod*, **61**: 1279—1282

Ono M, Shoyama K, Nohara T, 1988. The constituents of Chinese *Polygonati officinalis* rhizome and *Polygonati* rhizome [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, **42** (2): 135—142

Qin HL (秦海林), Li ZH (李志宏), Wang P (王鹏) *et al*. 2004. The new secondary metabolite from *Polygonatum odoratum* [J]. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **29** (1): 42—44

Son KH, Do JC, 1990. Steroidal saponins from the rhizomes of *Polygonatum sibiricum* [J]. *J Nat Prod*, **53** (2): 333—339

Strigina LI, Isakov VV, 1982. ¹³C spectra of steroid glycosides. I. Pen-nogenin glycosides [J]. *Chem Nat Compd*, **18**: 440—444

Sugiyama M, Nakano K, Tomimatsu T *et al*. 1984. Five steroidal components from the rhizomes of *Polygonatum odoratum* var. *pluriflorum* [J]. *Chem Pharm Bull*, **32** (4): 1365—1372

Tamura MN, 1993. Biosystematic studies on the genus *Polygonatum* (Liliaceae) III. Morphology of staminal filament and karyology of eleven Eurasian species [J]. *Bot Jahrb Syst*, **115** (1): 1—26

Wu SA (吴世安), Lu HL (吕海亮), Yang J (杨继) *et al*. 2000. Molecular systematic studies on the tribe Polygonateae (s.l.) in China based on RFLPs data of PCR-amplified chloroplast DNA fragments [J]. *Acta Phytotax Sin* (植物分类学报), **38** (2): 97—110

Yesilada E, Houghton PJ, 1991. Steroidal saponins from the rhizomes of *Polygonatum orientale* [J]. *Phytochemistry*, **30** (10): 3045—3049

Yang QX, Yang CR, 2006. Cytotoxic steroidal saponins from *Polygonatum punctatum* [J]. *Chem Biodiver*, **3** (12): 1349—1355

Zhang J, Ma BP, Kang LP *et al*. 2006. Furostanol saponins from the fresh rhizomes of *Polygonatum kingianum* [J]. *Chem Pharm Bull*, **54** (7): 931—935